(١-١) مركبات الازو[١-٣]

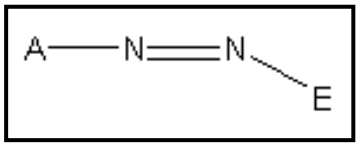
اول من وصف تحضير اصباغ الازو وليم هنري عام ١٨٥٦ واستخدمت الاصباغ بعد ذلك على نطاق واسع في مجال الصناعة والغذاء واصباغ البولمرات والقطن والصوف واستخدامات اخرى سنتطرق اليها لاحقا .

اكتشف الكثير من الاصباغ الازو في القرن التاسع عشر والتي تستخدم على نطاق واسع .

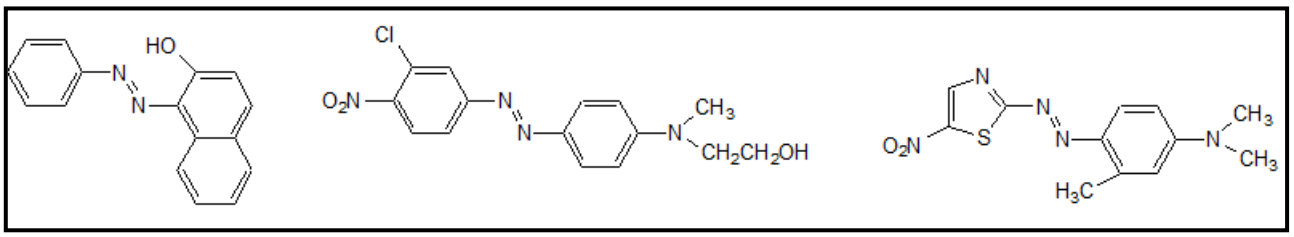
تحتوي صبغه الازو على مجموعه الازو(-N=N-) وهي مجموعه حامله اللون وتدعى كرموفور وهي مسؤولة عن اللون في اصباغ الازو والسبب يعود الى كونها مجموعه غير مشبعة .

وتصنف اصباغ الازو حسب عدد مجاميع الازو الموجوده في الاصباغ الى احاديه الازو وثنائية الازو وثلاثية الازو ورباعية الازو ومتعددة الازو .

وترتبط مجموعه الازو بمجموعتين تكون احدهما على الاقل مجموعه اروماتية لانها تزيد من استقرار الصيغة عن طريق الرنين ، تهجين ذره النايتروجين مجموعة الازو sp^2 والزاويه (١٢٠°).



تكون اصباغ الازو الاحادية اكثر انتشار واهمية وتتضمن في تركيبها مجموعتين احدهما مجموعة مستقبلة للالكترونات تمثلها مجموعة (A) ، اما مجموعة (E) تكون مجموعه واهبة للالكترونات مثل مجاميع الامين والهدروكسيل في المركب الاروماتي وتحتوي اصباغ الازو مجاميع اروماتية معوضة او غير معوضة مثل البنزين والنفثالين وحلقات اروماتية غير متجانسة .



(١-٢) تصنيف اصباغ الازو[٤]

تصنف اصباغ الازو حسب التركيب الكيمياوي ويمكن تصنيفها حسب الاستخدامات والتطبيقات وبالشكل التالي:

١- التصنيف حسب التركيب الكيمياوي وتعد مفيده في تصنيف المركبات حسب تركيبها مثل اصباغ الازو الارماتية المتجانسة الحلقة (تكون قوية ، وخواصها جيدة ورخيصة الثمن) اما اصباغ الانثراكوينون (ضعيفة وغالية الثمن) .

٢- التصنيف حسب الاستخدام يعتمد هذا التصنيف على الاستخدام او التطبيقات مثل الاصباغ الغذائية واصباغ الالياف والبولمرات والشمع .

هنالك اصناف اخرى هي :

١-اصباغ (reactive dyes) :هي الاصباغ الفعالة وتكون اواصر تساهمية مع الالياف والنايلون.

٢-الاصباغ الكبريتية : تسخدم لصبغ القطن .

٣-اصباغ الكاتيونية .

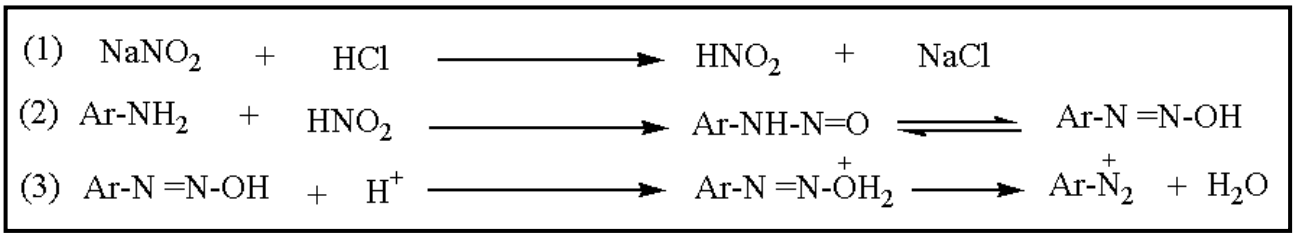
٤-اصباغ الحوامض : مثل الاصباغ الغذائية والاحبار وتكون ذائبة في الماء .

٥-اصباغ المذيبات تكون غير ذائبة في املاء وتذوب في باقي المذيبات العضوية كاصباغ البلاستك والزيوت والشمع .

(١-٣) تحضير اصباغ الازو[٤]

تحضر اصباغ الازو من املاح الديازونيوم التي تدخل تفاعل الازدواج مع مركبات اروماتية عضوية تكون غنية بالالكترونات وتحوي البعض منها مجاميع واهبه للالكترونات مثل مجاميع الامين ،الهايدروكسيل والثايو .

ويحضر ملح الديازنيوم من معاملة الامين الاولي الاروماتي مع حامض النتروز الناتج من تفاعل نتريت الصوديوم وحامض الهايدروكلوريك وتتم عليه نترزة الامين بواسطة حامض النتروز ليعطي N-نتروزو الذي بالتوتومرية ليعطي ديازو هدروكسيد وبرتنة هذا المركب ثم حذف جزيئة ماء لينتج ملح الديازونيوم .



الامينات ذات القاعدية الضعيفة المحتوية على مجاميع ساحبة للالكترونات تستخدم نتروسيل- حامض الكبريتيك[$NO^+ HSO_4^-$] في نترزة الامين الاولي في حامض الكبريتيك وربما مزيج من حامض الفسفوريك ، الخليك والبروبانويك .

وجود مجاميع دافعة للالكترونات في مركب الازدواج مع ملح الديازنيوم تزيد من سرعة الازدواج وتكوين الصبغة .

يجب الحفاظ على [PH] المحلول في عمليه الدزوتة حيث يكون [PH = 7-11] اي قاعدي في حالة النفثول والفينول وحامضي[PH = 1-5] في حالة المركبات الحاويه مجاميع N,N-ثنائي الكيل امين .

(١-٤) طرق الدزوتة [٥]

تعتمد طريقه الدزوتة على قاعدية او ذوبانية الامين الاولي وتشمل الطرق الاتية :

١- الطريقة المباشرة : يكون الامين الاولي ذائب في المحلول المائي للحامض الهايدروكلوريك او الكبريتيك وتستخدم في عمليه الدزوتة نتريت الصوديوم .

٢- الطريقة غير المباشرة : عندما يحتوي الامين مجموعه سلفونيل او كاربوكسيل يكون صعب الاذابة في محلول الحامض المخفف لذالك يذاب الامين في الماء او قاعدة ضعيفة .

٣- دزوتة الامين ذو القاعدية الضعيفة : يذاب الامين في هذه الحالة في حامض الكبريتيك المركز وتحصل عليه عمليه الدزوتة مع نتروسيل – حامض الكبريتيك ويحضر بسهولة من نتريت الصوديوم وحامض الكبريتيك المركز .

٤- الدزوتة في المذيبات العضوية : لايذوب الامين الاولي في الماء وتستخدم في هذه الحالة حامض الخليك الثلجي او مذيبات عضوية اخرى تستخدم لاذابة الامين الاولي .

(٢-١) المركبات الحلقية غير المتجانسة[٦-٩]

المركب الحلقي غير المتجانس هو المركب الذي يتميز بوجود تركيب حلقي يحتوي على الأقل على نوعين مختلفين من الذرات بالحلقة ويعد النيتروجين والأوكسجين والكبريت أكثر الذرات غير المتجانسة انتشارا ، والمركبات غير المتجانسة الحلقية واسعة الانتشار في الطبيعة وهي ضرورية للحياة فهي توجد في صور متعددة فمعظم السكريات ومشتقاتها بما في ذلك فيتامين (C) توجد بشكل مركبات حلقية إما خماسية مثل الفيوران او حلقات سداسية مثل البايران حيث تحتوي على ذرة واحدة من الأوكسجين.

توجد الحلقات غير المتجانسة في تركيب فيتامين (B_6) وهو أحد مشتقات البيردين ويعد ضروري لعملية الأيض للأحماض الأمينية .

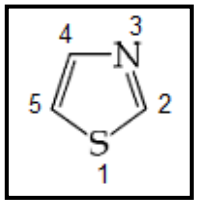
بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة يمكن أن تكون أليفاتية أو أروماتية من حيث طبيعتها إعتمادا على تركيبها الكيميائي . توجد أيضا المركبات الحلقية غير المتجانسة في تركيب بعض الأنزيمات الضرورية لعملية الأيض .

توجه اهتمام الباحثين نحو تحضير مركبات حلقية غير متجانسة ومشتقاتها حيث أن للكثير منها فعالية دوائية كما في المورفين والبنسلين الذي يستخدم كمضاد حيوي ، كذلك لها فعاليه بايولوجية تستخدم كمضادات للبكتريا والفطريات والحشرات والأدغال والأعشاب الضارة والذباب والجرذان .

لها تطبيقات صناعية كأصباغ ومضادات التآكل ومذيبات وصناعة المطاط متحسسات التصوير الفوتوغرافي وصناعة البوليمرات وتستخدم كمركبات وسطية لتحضير العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة الأكثر تعقيدا ، استخدمت أيضا في تصنيع مضادات الأكسدة .

(٢- ٢) الثايازول [١٠]

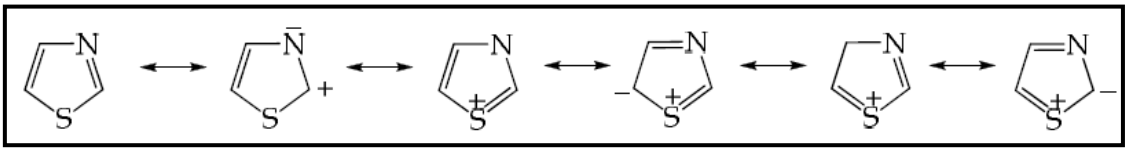
الثايازول من المركبات الحلقية غير المتجانسة خماسية الحلقية تحتوي في تركيبها ذرة نتروجين وذرة كبريت كذرات غير متجانسة ، وهو ينتمي الى مركبات ١،٣-ازولات حيث يكون النتروجين وذرة اخرى ضمن التركيب الحلقي ويسمى الثايازول ١،٣- ازول .



يبدأ الترقيم في حلقة الثايازول من الذرة ذات الوزن الذري الأكبر أي نبدأ من ذرة الكبريت وتعطى رقم (١) .

تخضع الثايازولات لقاعدة هيكل [4n+1] حيث تحتوي على اربعة الكترونات (π) تاتي من اصرتين (π) وزوج الكتروني حر على ذرة الكبريت يدخل الريزونانس اي لاموقعية الالكترونات والتي تعطي صفة الاروماتية واستقرارية عالية للثايازول .

ويمكن توضيح الريزونانس بالشكل التالي :



يتميز الثايازول بانه سائل عديم اللون الى اصفر فاتح ودرجة غليانه (١١٦-١١٨ م˚) ، ويذوب بشكل جيد في الايثانول والايثر وقليل الذوبان في الماء .

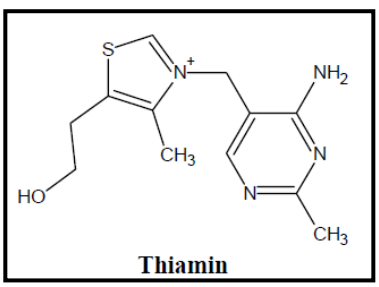
(٢-٣) اهمية الثايازول[١١]

يستخدم الثايازول كوسطي لتحضير العديد من المركبات العضوية ويستخدم في عدة مجالات :

١- صناعة الادوية ، حيث يدخل في تركيب العديد من الادوبة المحضرة .

٢- الصناعة ، حيث يستخدم في صناعة العديد من انواع الاصباغ والبوليمرات ومثبطات التاكل .

٣- يدخل في تركيب الكثيرمن النواتج الطبيعية كما في تركيب فيتامين [B1] المسمى ثيامين .



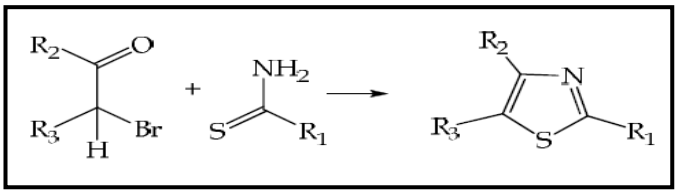
يعد الثامين من المركبات الذائبة بالماء ويساعد الجسم على تحرير الطاقة اثناء ايض الكاربوهيدرات ، ويساعدالنظام العصبي على العمل بشكل اعتيادي .

يدخل الثايازول في تركيب مساعد الانزيم الذي يعمل على ازالة مجموعة الاكاربوكسيل من مركبات α-كيتو حامض .

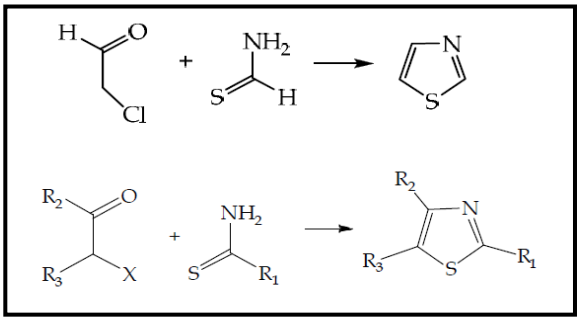
٤- الزراعة ، حيث يدخل الثايازول في تركيب الكثيرمن المبيدات الزراعية .

(٢-٤) تحضير الثايازول[١١]

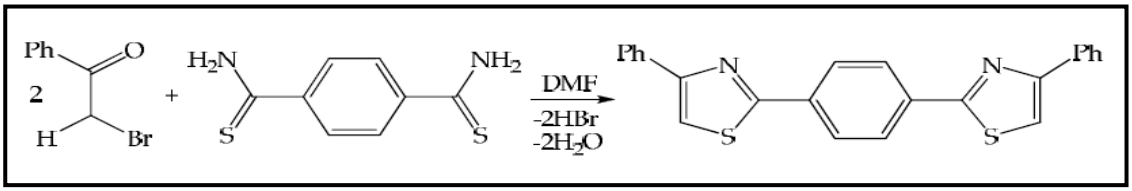
اول من حضر الثايازول هما (هانزتش و ويبر) عام (١٨٨٧ م) من تفاعل α-هالو كاربونيل مع مركبات الثايوامايد .



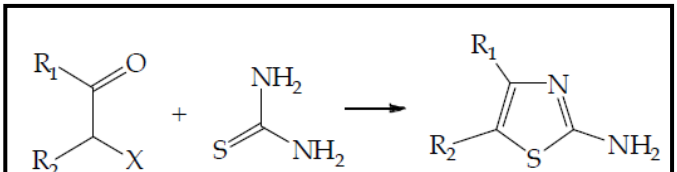
كذلك يمكن تحضيره من تفاعل كلورو استالديهايد مع ثايوفورمايد .



اما تكاثف α-هالو كاربونيل مع ثنائي ثايوامايد يعطي معوضات للثايازول .

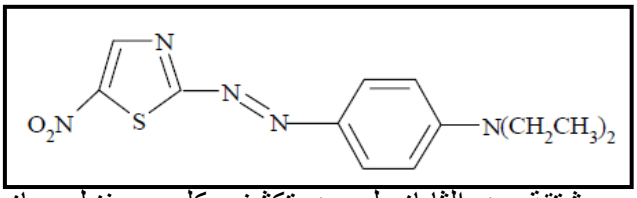


اما تفاعل الثايويوريا مع α-هالو كاربونيل ينتج عنه ٢- امينو ثايازولات معوضة .

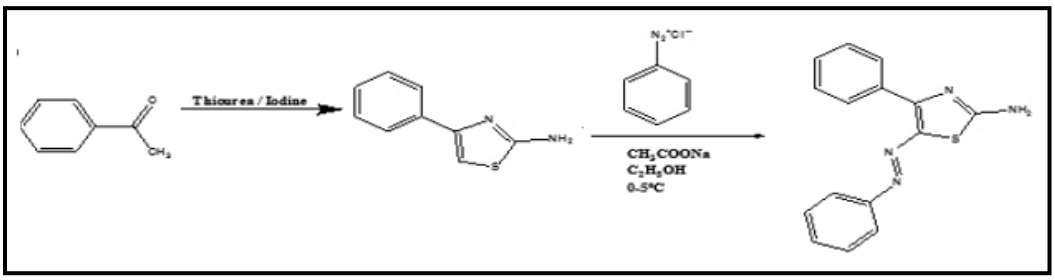


(٢-٥) مركبات الازو الحاوية على حلقات الثايازول[١٢، ١٣]

حضر مجموعة من مركبات الازو العضوية الحاوية على حلقة الثايازول ،حيث حضر العديد من دزوتة الامين الاروماتي الاولي المعوض ثم اضيف الى ملح الديازونيوم مركب الازدواج الحاوي على حلقة الثايازول .



كذلك حضرت مركبات ازو مشتقة من الثايازول من تكثيف كلوريد فنيل ديازونيوم مع ٢- امينو-٤- فنيل ثايازول لينتج ٢- امينو-٤- فنيل-٥- فنيل ازو ثايازول ولقد وجد ان لها فعالية بايولوجية ضد انواع من البكتريا والفطريات .



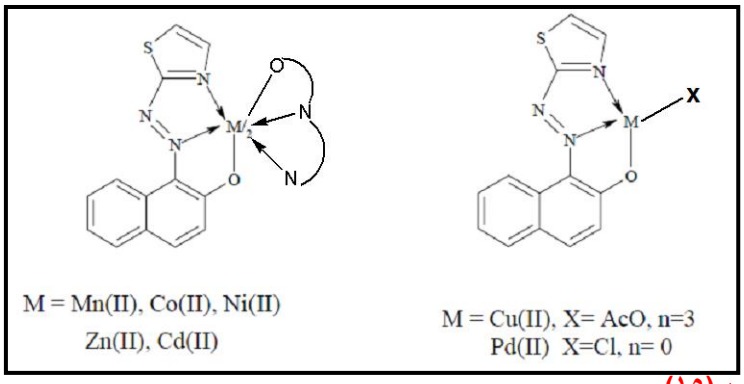
(٢-٦) معقدات الازو الحاوية على حلقات الثايازول[١٤]

حضرت العديد من مركبات الازو – الثايازول والتي استخدمت كليكاندات في تحضي معقدات فلزية ذات الاهمية البايولوجية .

حضرت سلسلة من المعقدات الجديدة من تفاعل الليكاند ١-(٢/- ثايازوليل ازو) -٢- نفثالينول [TAN] ذات الصيغة العامة $[ML_2]$ ، حيث [M= Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}] والصيغة العامة $[M(L)X]nH_2O$ حيث [Cu^{+2}, Pd^{+2}] .

شخصت هذه المركبات باستخدام اطياف [UV-Vis. , IR , ^{1}H-NMR]وطيف الكتلة والتحليل الدقيق للعناصر والتوصيلية الكهربائية وقياسات العزوم المغناطيسية ، حيث تتخذ المعقدات شكل ثماني السطوح ماعدا معقدات النحاس والبلاديوم ذات شكل مربع مستوي .

ويكون الليكاند ذو تناسق ثلاثي السن .



(٣- ١) الثاياديازول[١٥]

الثاياديازول أحد المركبات الحلقية غير المتجانسة خماسية الحلقية تحتوي في تركيبها ذرتي نتروجين وذرة كبريت كذرات غير متجانسة .

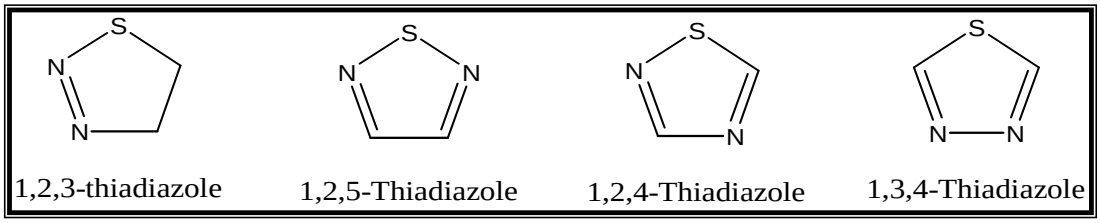
توجد الثاياديازولات في الطبيعة بأربعة أيزومرات هي كالتالي :-

I(١،٢،٣– ثاياديازول .....)

II(١،٢،٥– ثاياديازول .....)

III (١،٢،٤ – ثاياديازول .....)

IV(١،٣،٤– ثاياديازول .....)



المقطع الأخير (azole) يشير إلى وجود حلقة خماسية تحتوي ذرتين غير متجانسة إحداهما تكون نتروجين ، أما المقطع (ole) تشير إلى وجود حلقة خماسية وبدون نيتروجين .

يبدأ الترقيم في حلقة الثاياديازول من الذرة ذات الوزن الذري الأكبر أي نبدأ من ذرة الكبريت .

(٣-٢) ١،٣،٤ – ثاياديازول[١٦]

١،٣،٤ – ثاياديازول أحد ايزومرات الثاياديازول وأنصبت الدراسة على هذا الأيزومر لما له من أهمية كبيرة وفعالية كبيرة وانتشار واسع من بين الأيزومرات الأخرى .

ارتبط تطور مركبات ١،٣،٤- ثاياديازول بأكتشاف الفنيل هيدرازين والهيدرازين في القرن التاسع عشر . أول من حضر هذه المركبات هو (فشر) عام (١٨٨٢م) وارتبط تطور تحضير مشتقات هذا المركب بعد اكتشاف أدوية السلفا .

لمركبات الثياديازول ومشتقاتها وأهمية كبيرة بايلوجيا مثل مضادات الألتهابات والألأم والأورام والبكتريا والفطريات والفايروسات والسعال وكذلك كمسكنات ومثبطات للتأكل .

هذه الفعالية تعود الى وجود مجموعة الثايو أمايد (N-C-S=).

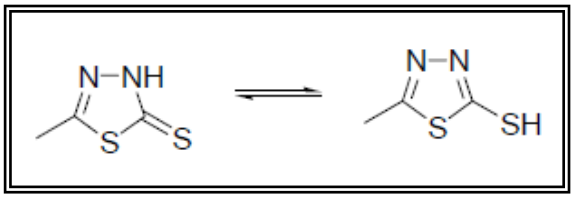
هنالك العديد من التطبيقات الأخرى في مجالات عدة منها التحليلية والصناعية حيث تستخدم في مجال الكيمياء التحليلية كواشف للكشف عن الكميات الضئيلة للعناصر الفلزية وفي تقدير كمياتها وتراكيزها في محاليلها المائية والمحاليل الاخرى أما المجال الصناعي تدخل في صناعة الادوية والأصباغ والبوليمرات والتصوير الفوتوغرافي ومضادات التآكل والتشابك البوليمرات

أما جانب الكيمياء اللاعضوية يمكنها ان تكون مضادات مع العناصر الفلزية حيث تعمل كليكاندات بسبب إحتوائها على ذرات مانحة (النيتروجين والكبريت) .

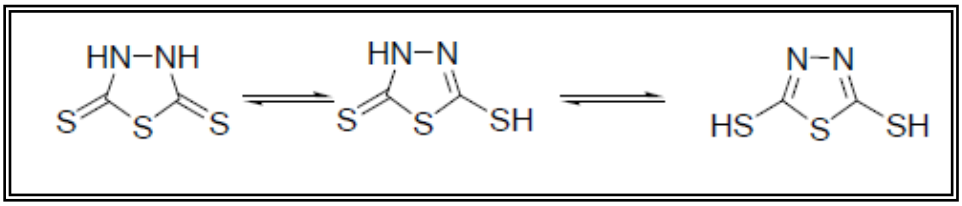
(٣-٣) التوتومرية[١٧]

الثاياديازولات المعوضة اضهرت التوتومرية كما في (ثاياديازول) المعوض بمجموعة مركب حيث اضهرت الثايول والثايون كأشكال توتومرية حيث تؤثر التوتومرية على فعالية الثاياديازولات حيث يمكن ان تكون بوليمرات بدخولها تفاعلات البلمرة .

حيث يعطي 2- مركبتو - 5– مثيل – 4,3,1- ثاياديازول اظهرت كلا الشكلين ثايول – ثايون في طيف (IR) لهذا المركب .



يحتوي كذلك المركب 2،5- ثنائي مركبتو - 4,3,1– ثاياديازول حيث يحتوي كلا الشكلين ثايول – ثايون في الحالة الصلبة اما في المحلول يوجد كلا الحالتين ثايون- ثايول و ثايون – ثايون واثبتت هذة الحالات والاشكال التوتومرية بواسطة طيف (IR) واشعة (X-Ray)

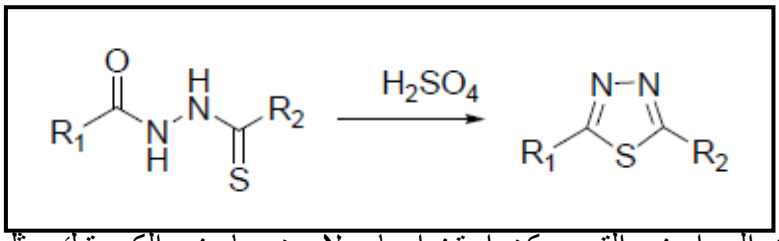


(٣-٤) تحضير الثاياديازول[١٨]

هنالك الكثير من طرق تحضير مركبات ٤،٣،١- ثاياديازول ويمكن توضيح اهمها بالشكل التالي:

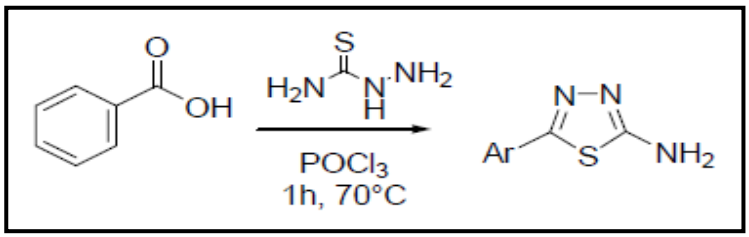
١- تحضير الثاياديازول من الثايوسيميكاربازايد :-

حضر بالاغلاق الحلقي للثاياديازول بوجود حامض الكبريتيك .

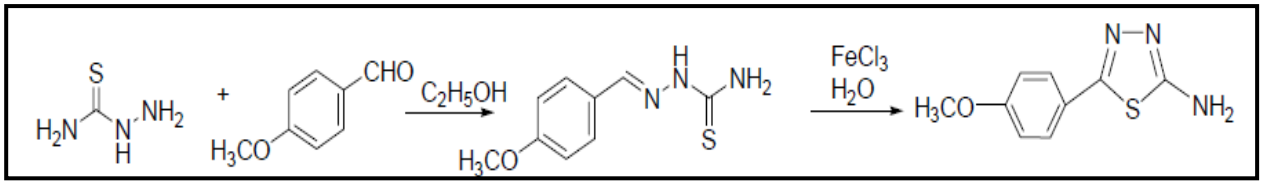


هنالك العديد من الحوامض التي يمكن استخدامها بدلا من حامض الكبريتيك مثل حامض الفسفوريك ، انهدريد الخليك .

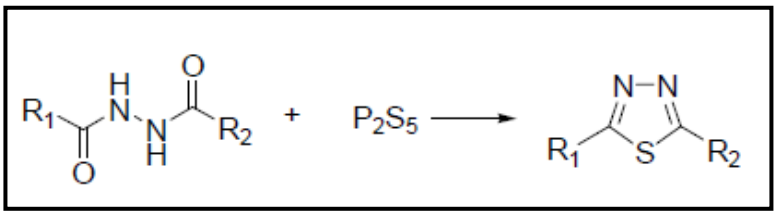
٢- تفاعل الثايوسيميكاربازايد مع حامض البنزويك بوجود ($POCl_3$) ليعطي (٤،٣،١ –ثاياديازول)وبنسب عالية تصل الى (٩٤%) .



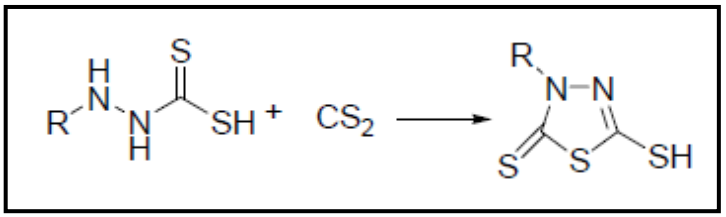
٣- مشتقات (S -امينو -٤،٣،١-ثاياديازول) يمكن تحضيرها من تفاعل بارا استالديهايد مع الثايوسيميكاربازايد لتعطي وسطي ثم يحصل انغلاق حلقي بوجود كلوريد الحديديك



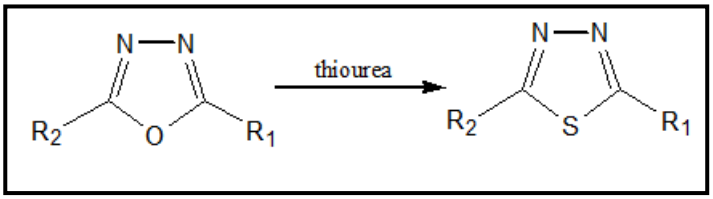
٤- حضر ٥،٢-ثنائي التعويض -٤،٣،١-ثايوديازول من تفاعل (ثنائي اسيل هيدرازايد) مع الفسفور خماسي الكبريتيد .



٥- يمكن تحضير ٥،٢-ثنائي ثايو-٤،٣،١ –ثاياديازول من تفاعل ثنائي ثايوكاربازنيك مع ثنائي كبريتيد الكاربون .



٦- تفاعل الاوكساديازول مع الثايويوريا .



(٣-٥) التطبيقات[١٩]

هنالك العديد من التطبيقات والاستخدامات لمركبات ٤،٣،١ – ثايادايازول في العديد من المجالات وكما موضح:

١- التطبيقات البايولوجية

مركبات الثايادايازول تلعب دوراً كبيرا في المجالات البايلوجية ولها طيف واسع من الفعالية البايلوجية بسبب احتوائها على مجموعة الثايوامايد (NCS) حيث تكون لها فعالية كمضادات بكتيرية ومهدئات للالام ومضادات السعال واللالام

٢-التطبيقات الصناعية

تستخدم مركبات الثايوديازول كمضادات للتاكل ومضادات الاكسدة في الكازولين وصناعات المطاط و الاصباغ الصناعية

٣-تنقية الماء

تستخدم مركبات الثايوديازول مع البنتونايت او الزيونايت في ازالة الايونات الثقيلة من المياه الثقيلة وكذلك معالجة المياه الحاوية العناصر الثقيلة مثل الكادميول بواسطة تكوين معقدات وعملية البلمرة مع مشتقات الثاياديازولات وكذلك يمكن ازالة الايونات الضئيلة من الكادميوم ،الكوبلت ،الحديد ،الرصاص، النيكل ،الزنك، من الايثانول لاستخدامه كوقود

٤-التصوير الفوتوغرافي

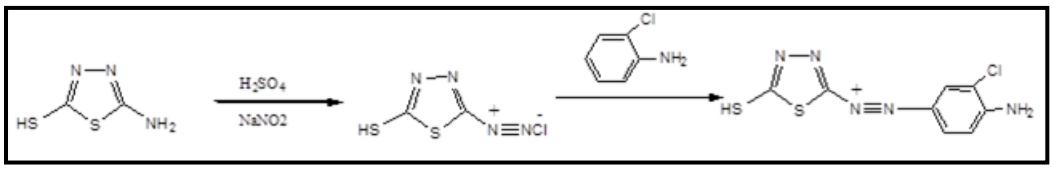
نستخدم (٥،٢-ثنائي مركبتو -٤،٣،١ –ثايادايازول)في التصوير الفوتوغرافي ويستخدم مع ملح ثنائي الصوديوم للثايادايازول في تكوين املاح الفضة ذات الاستقرار العالي لتكوين الصفائح الفوتغرافية

المركبات العضوية الحاوية على حلقات الثايوديازول حضرت الكثير من المركبات الحاوية على حلقة الثايوديازول مثل المركبات المبينة ادناه حيث وجده انه لهذه المركبات فعالية بايلوجية ضد البكتريا والفطريات بعضها اظهر فعالية دوائية كبيرة .

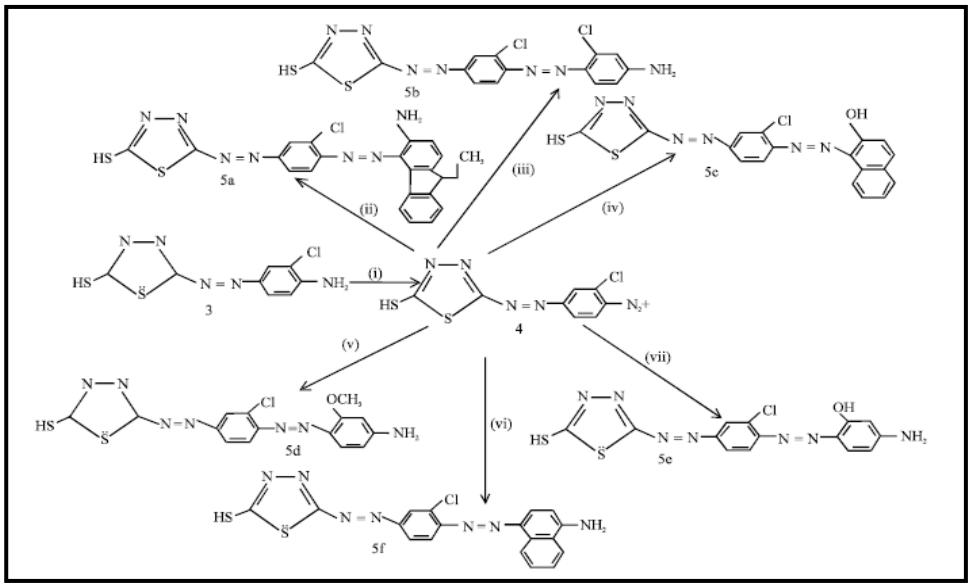
(٣-٦) مركبات الازو الحاوية على حلقات الثايادايازول[٢٠-٢١]

حضرت العديد من مركبات الازو العضوية الحاوية على حلقة الثايادايازول حيث اشتق الكثيرمنها من مشتقات الثايادايازول .

حضرت العديد منهذه المركبات من تفاعل ٢- مركبتو -٥- امينو -١،٣،٤ – ثايادايازول مع نتريت الصوديوم وحامض الكبريتيك عند درجة حرارة (٠-٥ م˚) ، ثم اضيف اليه مركب الازدواج ٢- كلورو انيلين ليعطي ٢- مركبتو -١،٣،٤ – ثايادايازول ازو-٤-امينو-٣- كلورو بنزين .

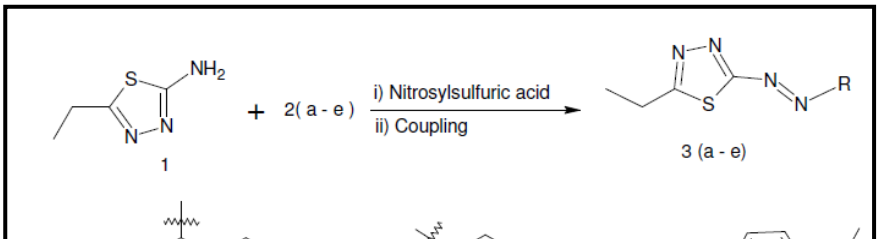


حضرت كذلك مشتقات للمركب ٢-مركبتو -١،٣،٤ – ثايادايازول ازو -٤- امينو-٣-كلوروبنزين الذي حضر منه ملح الديازونيوم ثم اضيفت اليه مركبات الازدواج لتعطي مركبات ازو متنوعة ، شخصت هذه المركبات باستخدام اطياف [^{1}H-NMR , IR , UV-Vis.] وطيف الكتلة .



حضرت مشتقات اخرى لمركبات ازو - ١،٣،٤ – ثايادايازولمشتقة من ٥-اثيل -١،٣،٤ – ثايادايازول-٢- امين حيث استخدمت مركبات الازدواج ٨-هيدروكسي كوينولين ، ٢،٦-ثنائي امينو بيردين ، N,N-ثنائي مثيل انيلين ، نفثول وريسيسينول .

استخدم في عملية الدزوتة نتروسيل- حامض الكبريتيك ، شخصت هذه المركبات باستخدام اطياف [^{1}H-NMR , IR , UV-Vis.] وطيف الكتلة والتحليل الدقيق للعناصر ، وجد ان لهذه المركبات فعالية بايولوجية ضد انواع من البكتريا .



(٣-٧) معقدات الازو الحاوية على حلقات الثايادايازول[٢٢]

تعد معقدات الازو – ثايادايازول من المركبات المهمة لما لها فعالية بايولوجية وتعمل كمضادات للبكتريا والفطريات والفايروسات ولهذا انصب الاهتمام في السنوات الاخيرة على تحضيرهذا النوع من المركبات ودراسة خواصها الدوائية .

حضر مركبين ازو – ثايادايازول كليكاندات من تفاعل ملح الديازونيوم ثايادايازول مع الفينول و٢- نفثول ثم حضرت لها معقدات مع الالمنيوم حيث شخصت هذه المركبات باستخدام اطياف [UV-Vis. , IR , ^{1}H-NMR]وطيف الكتلة والتحليل الدقيق للعناصر والتوصيلية الكهربائية وقياسات العزوم المغناطيسية ، حيث تتخذ المعقدات شكل مثلث مستوي ذات تهجين [SP^2] ، وجد ان لهذه المعقدات فعالية بايولوجية ضد انواع من البكتريا .